

REPUBLIC OF AUSTRIA

PATENT NO. 391 131 B

Int. Cl.⁵: C 04 B 16/02
C 04 B 16/06

File No.: 2937/86

Filing Date: November 4, 1986

Beginning of Patent Term: February 15, 1990

Publication Date: August 27, 1990

Documents Cited: DE-A-3423286
DE-A-2829759
DE-A-2158654
DE-A-2026700
DE-C-846524
CH-A-636831
GB-A-2105636

MIXTURE FOR PRODUCTION OF MOLDED ARTICLES, ITS USE AND MOLDED
ARTICLES FORMED FROM IT

Patent Holder: Bternit-Werke Ludwig Hatschek AG
A-4840 Vöcklabruck, Upper Austria
(Austria)

A mixture is proposed for the production of fiber-containing, preferably hydraulically bound molded articles, especially according to the wet method, that contain in the conventional manner at least one binder, cellulose fibers and optionally other fibers, especially organic synthetic fibers and/or fibrils, as well as optionally reactive and/or inert inorganic fillers, as well as optionally tempering water, in which cellulose fibers directly treated with at least one known hydrophobizing sizing agent for cellulose fibers and/or cellulose fibers in addition to at least one sizing agent for cellulose fibers that binds cellulose fibers are present, as well as the use of this mixture in a method, especially a wet method, to form molded articles in which the pressed or unpressed molded articles are subjected before, during or after setting to curing at temperatures up to about 220°C, especially between 60 and 180°C, during a period of up to about 45 h,

especially 8 to 40 h, and finally the molded articles are formed from the mixtures, preferably according to the stated method.

The invention concerns a mixture for the production of fiber-containing, preferably hydraulically bound molded articles, especially according to the wet method, which contain in the conventional manner at least one binder, cellulose fibers and optionally other fibers, especially organic synthetic fibers and/or fibrils, as well as optionally reactive and/or inert inorganic fillers, as well as optionally tempering water, as well as its use and molded articles formed from it.

Such material mixtures, also called charges, can contain the conventional additives and auxiliaries, like plasticizers, setting controllers, especially setting accelerators, flocculents, elastifying agents and/or the like, in addition to binders, fibers and/or fibrils and optionally fillers. All these known and subsequently explained components are not to be considered as absolutely encompassed by the above definition of the mixture.

These mixtures, if they cure hydraulically, are tempered at least with the necessary amount of water and, during the wet method, after preliminary drainage, are subjected to shaping, in which a compression process optionally occurs and the molded articles are allowed to cure, in which case process heat is preferably supplied from the outside and/or hardening heat is stored and the molded articles can also be cured in a moist atmosphere and under increased pressure.

For example, preshaped boards are arranged on impact plates, the loaded impact plates are assembled into a stack, the stack is tightened together and then heat cured in an autoclave. Additional possibilities are the simultaneous action of compression and heat, in which the action of heat can begin already before the action of pressure in particularly favorable fashion, for example by using preheated impact plates; loaded molding plates and molding plate stacks without pressing can also be used and curing carried out, for example, in a tunnel furnace without excess pressure.

The use of different fiber types and reactive and nonreactive fillers is known and has been investigated in a variety of ways. For example, AU-PS 515 151 describes an asbestos-free mixture for the production of fiber cement products that consists of cement, SiO_2 and cellulose fibers, in which 6-12, especially 8 wt% cellulose fibers are present, at least some of which are fibrillated so that the fiber additive overall has a freeness (beating degree) of 350 to 600 Csf. The mixture is processed wet and cured, for example, in an autoclave.

EP-A 0 068 742 (corresponding to GB-A 2 105 636) concerns a method for the production of asbestos-free molded articles, for example, a cladding or roofing plate, in which an aqueous suspension is formed during drainage, which contains, with respect to dry substance,

50-90% cement, 5-40% highly reactive pozzolanic silica and 5-15% cellulose fibers and in which a reaction between the cement and the silica is allowed to occur by air curing. Untreated cellulose fibers are used and 18-35° SR is stated as freeness.

A highly reactive pozzolanic silica, one with at least 80% SiO_2 content and preferably with a BET surface area of at least 15,000, especially at least 25,000 m^2/kg , is proposed. Use of such silicas as an additive to conventional concrete, as well as the pozzolanic reaction between the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberated during hydration of the cement and the silica is already well known. The molded articles according to EP-A 0 068 742 can contain additional reinforcing fibers, as well as powdered, granular or flake-like or laminar fillers. Inorganic fibers, for example, glass or mineral wool fibers, and organic fibers, for example, polypropylene fibers, are mentioned as reinforcing fibers.

The molded articles according to EP-A 0 068 742 can, if necessary, be pressed to increase their density and are then heat cured. For this purpose, the molded articles are fed either through an at least 60°C heating tunnel and a relative atmospheric humidity of at least 85% with a residence time of preferably at least 24 h or cured in air merely by the liberated heat of reaction. In the latter case, sealing and heat insulation of the plate stack is recommended in order to prevent heat and moisture losses.

A similar method is described in EP-A 0 127 960. Fiber-reinforced molded articles with a density of at least 600 kg/m^3 , for example, flat or corrugated boards, are produced therein which an aqueous suspension that contains (with respect to dry substance) 5 to 30% fibers, at least 5% of which are cellulose fibers, 15 to 50% ultrafine silica dust with a specific surface area of 5 to 200 m^2/g , and 20 to 80% lime and/or a lime-containing material, as well as 0 to 40% additive, is prepared and during drainage green compacts are formed from it, which are then autoclaved, optionally after pressing and precuring. Materials that liberate lime in the presence of water, like portland cement, are mentioned as "lime-containing material." Synthetic inorganic fibers, like mineral wool, glass, carbon and steel fibers, synthetic organic fibers, like polyester, polyvinyl, polyvinyl alcohol, polyethylene, polyacrylonitrile and polyacrylamide fibers and natural organic fibers, like cellulose fibers, are mentioned in addition to the cellulose fibers that absolutely must be present.

Fillers, like mica, vermiculite, kieselguhr, perlite, expanded clay, diatomite and ground quartz, silica-containing sand and fly ash, colorants, agents for waterproofing, setting and curing accelerators, like calcium chloride and aluminum sulfate, flocculents and dispersants, filter substances, like wollastonite crystals, organic and inorganic plasticizers and fiber dispersants, like hydrophilic inorganic colloidal particles, like hydrophilic silica with a specific surface area greater than 100 m^2/g , as well as treated or untreated colloidal particles, are mentioned among the optionally present additives.

Autoclave treatment occurs according to EP-A 0 127 960 at temperatures between 100 and 240°C, preferably 130 to 190°C; the green molded articles, in which supports, blocks, tubes and flat or corrugated boards are mentioned as molded articles, can be pressed, i.e., subjected to mechanical pressure treatment, and precured, especially at 20 to 100°C and a relative atmospheric humidity of 60 to 100% for 6 to 24 h.

All these proposals go in the direction of replacing asbestos fibers with replacement fibers in which the fiber additives, on the one hand, are to be considered in their effect in the finished molded article, and, on the other hand, in their effect as process fibers, i.e., their effect during production of the molded articles, especially in the wet method.

It has turned out in experiments along these lines that of the replacement fibers, cellulose fibers are the most comparable to asbestos fibers; plastic fibers yield a higher impact toughness in the finished product than cellulose fibers, which, however, exhibit better properties as process fibers.

On the other hand, it is known that all merely physically bound water in fresh concrete is up to 100% recovered as pore volume in cured concrete and it is both practically and theoretically impossible to produce pore-free concrete, since even chemically bound water after hydration is completed leaves behind about 25% of its original volume as pore volume.

In high-cellulose fiber-containing fiber concrete molded articles, a poor suitability for external use and high porosity was found; cellulose fibers might also still have the property in the cement matrix of absorbing moisture and releasing it, and loosening and bursting of the matrix were observed, which suggest this property, since strong swelling of the fibers is always connected with moisture absorption, especially in an alkaline medium.

The task was therefore to modify cellulose fibers so that, on the one hand, they entrain as little physically bound water in the fresh concrete as possible with retained binder retention, so that no pore spaces form around the fiber and, on the other hand, the fibers exhibit no tendency to swell in the matrix composite.

To solve this task, it is proposed according to the invention to use cellulose fibers directly treated with at least one known hydrophobizing sizing agent for cellulose fibers in the production of fiber cement molded articles, optionally together with other fiber additives and/or fiber-like additives, like fibrils, in which cellulose fibers so treated and/or cellulose fibers in addition to a sizing agent that bonds to cellulose fibers are present in the mixture.

DE-PS 3 423 286 does not concern a mixture for the production of hydraulically bound molded articles, but a soft material surface sealing that contains as filler a mixture of pyrogenic silica with feldspar, precipitated silica and/or dolomite and has the form of a fibrous web that can contain 5 to 15 wt% sulfate pulp and is prebound based on latex (i.e., organically)

(nitrile-butadiene latex) and then impregnated with liquid polybutadiene and the impregnation finally crosslinked by peroxide.

DE-OS 28 29 759 concerns a mass based on mineral fibers (SiO_2) and silicate fibers with a content of clay (for example, kaolin) that is organically bound to so-called cardboard plates. It can contain 0.5 to 7 wt%, preferably 1 to 5 wt% cellulose fibers, with respect to dry substance. The cellulose fibers in these known plates have a completely different purpose than in fiber-cement plates; the products cannot be compared.

DE-OS 21 58 654 concerns a method for the production of cement-bound wood chips or similar boards in which water and cement is admixed with the chips, a blank is formed and this is pressed. This method (see for example the first paragraph on page 2 of the document) is not a wet method in the sense of the fiber cement technique. The proposal for increasing the strength of the fiberboards produced according to the German unexamined patent application involves addition of a mixed polymer dispersion (especially PVC mixed polymer) to the mixture of wood chips, cement and water. This mixed polymer is not a cellulose fiber sizing agent, but forms a resin coating on the chips that does have a certain water-repellant effect, but serves essentially as a binder, on the one hand, for the chips, so that the cement particles also adhere better, and, on the other hand, for the entire board, which permits a reduction in the amount of cement.

In similar fashion, DE-OS 20 26 700, like DE-OS 21 58 654, concerns a laminated and compressed board that consists of ground and chopped reed grass to which wood chips or sawdust are added after spraying of a sizing mixture in the corresponding desired density and are pressed. This is a dry method in which a nonhomogenous laminated product is produced and has nothing to do with a wet method for the formation of a hydraulically bound fiber cement product.

DE-PS 846 524 concerns a method for the production of fiber cement products, for example, an conventional Hatschek wet method in which pretreated cellulose is used. For this purpose the cellulose fibers are first coated essentially with resins that react with the hydroxyl groups of the cellulose. The aminoplastic resin stated for this purpose, like melamine, urea and polyethylimine resins (probably polyethyleneimine resins correctly) react as cationic resins with the cellulose – for example, melamine resin is a typical creaseproof finishing for cotton fabric – but are not known in the paper industry as sizing agents, but as retention, wet strengthening and dry strengthening agents and have no hydrophobizing effect. This was also obviously recognized according to DE-PS 846 524, since it is stated there that after coating of the fiber with the mentioned resins, they can additionally be treated with water-repellent substances, in which rosin, the classic paper sizing agent, is mentioned as an example.

DE-PS 846 524 therefore only discloses the use of cellulose fibers in a wet method for the production of fiber cement products that are first provided with a resin coating and then treated with a hydrophobizing paper sizing agent. The paper sizing agent therefore serves for

hydrophobizing of the articles with a plastic surface (optionally cured beforehand and with little load-bearing capacity) which has a cellulose fiber as core.

On the other hand, it is proposed according to the invention to treat cellulose fibers directly with a known hydrophobizing sizing agent for cellulose fibers; which represents a one-stage procedure with full retention of the load-bearing capacity of cellulose fibers and is neither disclosed nor suggested by the prior art.

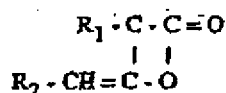
CH-PS 636 831 concerns the addition of an aqueous, anionic bitumen emulsion to fiber cement mixtures that are processed according to the wet method and which can contain cellulose fibers in addition to mineral fibers, like asbestos fibers. The procedure is such that the anionic bitumen emulsion is added to the formed fiber/cement suspension in water, which must have increased stability so that it does not break immediately because of the strongly alkaline medium. After breaking of the emulsion, the fine bitumen particles are distributed uniformly in the product so that a sealing effect occurs so that dependency of the cellulose fibers to absorb moisture is counteracted. It is obvious that a bitumen emulsion is not a hydrophobizing sizing agent that bonds to cellulose fibers, as is prescribed according to the invention.

In selecting the sizing agent, which is supposed to bond to the cellulose fibers only during tempering of the mixture, a reactive sizing agent is primarily considered, which is attracted to the cellulose fibers in an alkaline medium.

Reactive sizing agents are also generally preferred that can be referred to as internal sizing agents and react with specific cellulose groups and therefore are not absorbed in arbitrary amounts on the fibers, at least not without using additional means.

Internal sizing agents based on diketenes are proven to be particularly effective, since they are very alkaline-resistant and produce the same sizing.

Such internal sizing agents are known for cellulose fibers; the alkyldiketenes Aquapel 360, Basoplast 200 D and Teroson GR.940 are mentioned as examples of commercial diketenes. The diketenes, actually ketene dimers, correspond to the general formula



in which R_1 and R_2 independently of each other represent an organic hydrophobic hydrocarbon group with 8 to 40 carbon atoms.

The organic hydrophobic hydrocarbon groups R_1 and R_2 , which are suitable for sizing of cellulose material, are those in which the hydrophobic group is a higher alkyl group with at least

about 8 carbon atoms, like decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, tetracosyl and pentacosyl groups, and also higher alkyl groups that contain up to about 40 carbon atoms, if this is desired, although those with about 12 to 30 carbon atoms are preferred. The corresponding alkenyl groups with about 8 to 40 carbon atoms are also suitable. Examples include decenyl, tridecenyl, heptadecenyl, octadecenyl, eicosenyl and tricosenyl groups. Aralkyl-, alkaryl- and alkyl-substituted cycloalkyl groups with at least 8 carbon atoms can also be used, for example, 4-tert-butylphenyl, octylphenyl, nonylphenyl, dodecylphenyl, tridecylphenyl, pentadecylphenyl, octadecylphenyl, heneicosylphenyl, nonylcyclopropyl, dodecylcyclobutyl, tridecylcyclopentyl, tetradecylcyclohexyl, pentadecylcycloheptyl and octadecylcyclohexyl groups. Each of these alkyl, alkenyl, alkaryl and alkylcycloalkyl groups can contain noninterfering inert substituents. Among these inert substituents, ether, carboalkoxy, alkylloxy, aryloxy, arylalkylloxy, keto(carbonyl)-tert-amide groups, etc. can be mentioned. As examples of groups that preferably should not be present to a greater extent in the hydrophobic group, hydroxyl groups, amide groups that contain amide hydrogen, primary and secondary amino groups, unstable halogens and carboxyl groups and other acid groups can be mentioned. It is obvious to those skilled in the art which groups can be used, if undesired secondary reactions are to be avoided.

Preferably R_1 and R_2 independently of each other represent an alkyl group with 12 to 30 carbon atoms. The ketene dimers can also be a mixture of at least two of the aforementioned compounds.

The ketene dimers are produced conventionally, for example, by conversion of thionyl chloride and carboxylic acids that contain the aforementioned hydrophobic hydrocarbon groups in order to produce the corresponding acid chloride, which are then dimerized to ketene dimers by splitting off of hydrogen chloride.

The ketene dimer group reacts with the hydroxy group of the cellulose molecules so that an irreversible bond results between the cellulose molecule and the organic hydrophobic hydrocarbon groups in the ketene dimer molecules. When ketene dimers are added to an aqueous suspension of cellulose fibers as so-called beater additives, the ketene dimers are dispersed in water by means of dispersants.

It is also known that the yield during the reaction between ketene dimers and cellulose fibers rises if the aqueous dispersions of ketene dimers contain a cationic dispersant. When these cationic dispersions are used, the ketene dimer particles acquire improved affinity relative to the slightly negatively charged cellulose fibers so that the reaction yield is improved.

Any conventional water-soluble or water-dispersible cationic polymers can be used as cationic dispersants. These have thus far been described as retention agents, wet strength agents or dry strength agents in paper production, and polyethyleneimine, polyacrylamide,

polyvinylpyrrolidone, polyamide-polyamine resin or its epichlorohydrin-modified derivative can be mentioned as examples for the preferred cationic, water-soluble or water-dispersible polymers. Particularly favorable results were achieved with cationic polyvinylpyrrolidone, whereas cationic starch that is used in paper production very often as a cationic dispersant can adversely affect setting of the cement matrix in the present context.

The combination of ketene dimer and cationic dispersant can be modified to improve the yield during the sizing reaction in that alkylhydroxyalkylcellulose is additionally added, which also acts as dispersant. The alkylhydroxyalkylcellulose incorporated in the dispersal system preferably includes a water-soluble or water-dispersible cellulose with a Brookfield viscosity in the range of 20 to 12,000 cP in a 2% solution at a temperature of 20°C. As examples of appropriate types of cellulose, those in which the alkyl group is a lower alkyl group, preferably methyl or ethyl and in which the alkylhydroxy group is a hydroxy-lower alkyl group, like ethylhydroxy or propylhydroxy group can be mentioned. The hydrocarbon chain in the hydroxyalkyl group can also be interrupted by one or more oxygen atoms. It can also be expedient to use a mixture of these cellulose ethers.

Cellulose fibers treated with ketene dimers can also be used very favorably as a fiber additive for fiber cement products, if a water-soluble dicyandiamide/formaldehyde condensate is also used for the treatment which, for example, is obtained by conversion of dicyandiamide, formaldehyde and an ammonium salt so that the aqueous treatment phase of the cellulose fibers contains the ketene dimer, the condensate and one of the aforementioned cationic emulsifiers.

Instead of or in addition to the aforementioned formaldehyde condensate, a cationic resin can also be used which is the reaction product of epichlorohydrin with a condensate from cyanamide or dicyandiamide and the polyalkylene polyamine.

Likewise, instead of or in addition to ketene dimers, other hydrophobizing, cellulose-reactive sizing agents can be used, for example, hydrophobic organic isocyanates. The choice and adjustment of the components of the aqueous treatment phase is guided according to the resistance of the obtained "sizing" in the strongly alkaline reacting cement matrix, in addition to the hydrophobizing effect.

Among the organic isocyanates, mostly those having at least 12 and preferably 14 to 36 carbon atoms are considered. Examples include rosin isocyanate, dodecyl isocyanate, octadecyl isocyanate, tetradecyl isocyanate, hexadecyl isocyanate, eicosyl isocyanate, docosyl isocyanate, 6-ethyldecyl isocyanate, 6-phenyldecyl isocyanate and polyisocyanates like 1,18-octadecyl diisocyanate and 1,12-dodecyl diisocyanate in which a long-chain alkyl group is linked with two isocyanate groups.

The amount of pretreated cellulose fibers used in the mixtures according to the invention is not critical, but it was found that excellent properties of the composite matrix are obtained even with limited additives and low porosity is also observed with large amounts of additives.

Particularly favorable results are achieved with charges that have already increased strength as a pure cement matrix, like those containing condensed silica.

Particularly advantageous mixtures characterized by the fact that 1-4.5% fibers and/or fibril, 50-80% binder, 10-30% inert fillers and 5-20% reactive fillers, especially condensed silica are present in the dry mixtures.

It was also surprisingly found that the mixtures according to the invention, especially when they have a low fiber content, can be processed wet very favorably and produce an excellent matrix composite of the molded article formed with it if they contain at least one nonfibrous plastic, especially in the form of a dispersion, preferably with a solids content of 40 to 50%, preferably a dispersion in an acrylic base. The content then lies especially in the range of 1 to 8% plastic with respect to the dry mixture. For example, all plastic dispersions that can be added to cement in order to improve its processability and wet strength, as well as reduce the vulnerability to cracking and/or increase elasticity, are then suitable. For example, a plasticizer-free aqueous copolymer dispersion from an acrylic acid ester and styrene with a solids content of about 50% is suitable. Pure acrylate dispersions or nonionic self-crosslinking, pure acrylate dispersions with a solids content between 40 and 50% can also be used. Nonionic or anionic dispersion have been shown to be advantageous. In the case of self-crosslinking pure acrylate dispersion, specific catalysts based on oxalic acid or p-toluenesulfonic acid can be used to improve crosslinking. The addition of diethylaminoethanol is also advantageous. Mowilith is mentioned as commercial product for vinyl acetate dispersions and Neo-Cryl for acrylate dispersions.

These plastics are not the ones that are conventionally used for plasticization of water/cement mixtures (for example, "plasticizers" or "super plasticizers").

In addition to pretreated cellulose fibers, synthetic fibers, especially polyvinyl alcohol fibers and/or polyacrylonitrile fibers are optionally used in the mixtures used according to the invention as fiber components. Polyolefin fibers, like polypropylene and polyethylene fibers, as well as polyaramid fibers, can also be used.

Cellulose fibers are then understood to mean all those fibers without consideration of the type of fiber recovery. The following are mentioned as examples:

Cellulose from

- hardwood)

)

wood fibers, especially softwood sulfate pulp (kraft pulp)

- softwood)

- jute)
- hemp)
-) base-stem fibers
- flax)
- ramie)

- sisal)
-) leaf fibers
- abaca)

wood chips

refiner (mechanical) pulp (MP)

thermomechanical pulp (TMP)

recycling products like scrap paper or paperboard

The term synthetic fibers employed in conjunction with the mixtures according to the invention includes all organic and inorganic fibers, like polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, polyethylene, polypropylene, glass, carbon or ceramic fibers. The length of these fibers advantageously lies between 2 and 8 mm. They are more suitable the thinner their diameter. Fibers with a diameter between 10 and 100 μm are now used. However, the use of thinner fibers is also conceivable.

The addition of fibrils to cement mixtures, especially fiber cement mixtures, is already described, among other places, in AT-PS 355 486; their definition can be taken from this document. Organic fibrils are at issue in particular.

2-4.5% cellulose fibers and 0.5-3.0% polyvinyl alcohol and/or polyacrylonitrile fibers are present in particular in the mixtures according to the invention.

When fibrils are used, mixtures advantageously contain 0.5-1.5% fibrils, 2-3.5% cellulose fibers and 0-1.5% synthetic fibers.

It was also found that very favorable processing and matrix properties are obtained by the use of pretreated cellulose fibers that are additionally loaded with an inorganic filler, in which loading advantageously occurs before sizing.

All reactive or nonreactive fillers in the system are considered as load fillers, which can also be used as additives to the matrix, for example, magnesite, limestone flour, quartz flour, blast furnace slag, trass, brick dust, wollastonite, montmorillonite, bentonite, vermiculite and condensed silica, in which the particle size of the filler lies roughly in the range of conventional

cement finenesses, but finer or coarser products are also possible. Finely divided products are preferred for fiber loading.

Condensed silica (CSF – condensed silica fume) is an industrial dust-like metallurgical waste product that has already been proposed in the cement/fiber cement sector from Si metallurgy; usually with SiO_2 contents between 75 and 99% and a specific surface area (BET) between 15 and $30 \text{ m}^2/\text{g}$ and it has turned out that it provides very favorable results in the context of the mixtures according to the invention for loading of fiber materials, especially cellulose fibers. In cellulose fibers not only the fibers can be enclosed with a finely divided filler, but also their internal lumen can be loaded according to the so-called lumen loading process. During the use of CSF one proceeds in that the cellulose is first beaten to about 20° SR to 35° SR and part (about double the weighed amount of dry fibers) CSF is added to the fibers suspended in water and agitated under high turbulence. Under these conditions, part of the silica dust particles, among other things, through the bordered pit, penetrates into the lumen of the cellulose fibers under these conditions. By this type of treatment (lumen loading), the fiber is not only enclosed on the outside by CSF, but also filled in the interior. Because of this the lifetime of the cellulose fibers in the product can be lengthened, namely, its acid character means that the immediate surroundings of the cellulose fibers have a lower degree of alkalinity. The degradation of the cellulose fibers observed with entry of air in a strongly alkaline medium is slowed because of this. It could be determined by laboratory experiments that the cellulose fibers had absorbed up to 20% of their own weight of silica particles in their lumen.

Fixing agents for the filler and in the fiber can be used, for example, flocculents, like aluminum sulfate, optionally together with conventional, especially neutral to anionic flocculents. Anionic polyacrylamides (for example, Percol E10 from Allied Colloids or AP45 from Dow Chemical) are preferred as flocculents, which can also be used in general as processing auxiliaries in the wet method.

For sizing, the cellulose fibers are beaten and treated usually at $20\text{--}35^\circ \text{ SR}$ with the sizing agent. Advantageously, they are dried after treatment and used as a dry fiber component in the production of the mixtures according to the invention. The fibers then need only be beaten further, i.e., finely divided. A particularly advantageous way to use sizing agents in treating cellulose fibers and fiber cement mixtures is one in which the sizing agent is first added during production of the fiber cement charge, in which case sizing occurs, so to speak, in situ during tempering of the charge. It is also possible to carry out treatment with the sizing agent during the production process for the cellulose fibers, especially before their final drying in the course of drainage.

Hydraulic binders are preferably used as binders, i.e., especially those that contain lime or liberate lime. Among the cements, these include portland cement, metallurgical cement and aluminate cement. Gypsums and magnesium oxide binders can also be used.

As already mentioned, mixtures according to the invention can also contain conventional additives and auxiliaries, for example, setting accelerators or retarding agents. The drained products can be pressed but need not be. During curing, heat can be applied to accelerate the chemical reaction between the calcium hydroxide and the CSF. It depends on the corresponding process whether temperatures are chosen below 100°C or above 100°C (autoclave). However, it is important that the relative humidity is more than 95% locally. It is also possible to place boards for curing in water of 40 to 90°C for a specified time, for example 8 to 48 h.

It was also already mentioned at the outset that the mixtures according to the invention can be processed according to all known and common methods in the field of fiber cement technology, and the most significant of these methods were listed. In particular, one proceeds in that the pressed or unpressed molded articles are subjected to curing at temperatures up to about 220°C, especially between 60 and 180°C for a period of up to about 45 h, especially 8 to 40 h before, during and/or after setting.

The molded articles subjected to the action of heat for setting can also simultaneously be subjected to pressing.

The molded articles can also favorably be pressed and then set in a heat column.

Typically, the molded articles can be brought between heated molding plates for setting, in which pressing optionally occurs via these plates.

The heat and optionally pressure treatment can also occur in the conventional manner on molded articles stacked between molding plates.

Typical compositions for mixtures according to the invention are as follows:

Total content of fibers and/or fibrils (for example, cellulose fibers or a mixture of sulfate pulp with one or more synthetic fibers and/or fibrils)	up to 30%, especially 1-12%
Hydraulic binder	50-80%, especially 55-80%
Filler, inert	10-30%
Filler, reactive (CSF)	5-20%
Plastic	up to 8%

The following experiments were run to show the use of pretreated cellulose fibers:

Employed materials

- Softwood sulfate pulp, beaten in a PFI melt to 25° SR

- Commercial aqueous alkyldiketene dispersion: Basoplast 200D containing about 6% alkyldiketene
- Tap water: 4-5° German hardness
- Cement water: tap water was mixed with 10 wt% commercial portland cement PZ 275H for 12 h, the solids allowed to settle and the clear water filtered
- Cement: commercial portland cement PZ 275H was used

Experiment 1:

30 g cellulose were agitated with a 5% alkyldiketene suspension at 3% stock density for 10 min, made up to 0.5% stock density with cement water and agitated for 1 h. Sheets were then made on a Rapid Kothén sheet former with cement water and dried in vacuum at 53°C.

The sheet so formed had ink penetration times of more than 1 h during testing for the degree of sizing according to Brecht Liebert (an automated ink floating test). Similarly made sheets without alkyldiketene additives broke through within a tenth of a second.

Experiment 2:

Production of fiber cement boards:

0.05 g of a commercial aqueous alkyldiketene suspension with about 6% alkyldiketene was added to 10 g of cellulose of 35° SR suspended in about 500 mL water and 120 g cement stirred in after 2 min of agitation. The obtained mass was drained over a screen press, the form molded articles stored in an environment at 20°C at 95-100% relative humidity for 28 days.

For a comparative experiment, molded articles were produced according to the method just described, but addition of the diketene suspension was omitted. The water absorption was tested on the hardened samples. It amounts to 24% in the samples without diketene and 11.5% in the samples with diketene.

Claims

1. Mixture for the production of fiber-containing hydraulically bound molded articles according to the wet method, which contains a lime-containing or lime-releasing binder, surface-treated cellulose fibers and optionally other fibers, especially organic synthetic fibers and/or fibrils, as well as optionally reactive and/or inert inorganic fillers, as well as optionally tempering water, characterized by the fact that cellulose fibers treated directly with at least one known hydrophobizing sizing agent for cellulose fibers and/or cellulose fibers in addition to at least one hydrophobizing sizing agent for cellulose fibers that bonds to cellulose fibers are present in the mixture.

2. Mixture according to Claim 1, characterized by the fact that cellulose fibers treated with at least one sizing agent that produces a sizing that is resistant in an alkaline medium and/or cellulose fibers in addition to at least one sizing agent for cellulose fibers that is reactive and bonds to cellulose fibers in an alkaline medium are present, in which those based on diketene are used as the sizing agent.

3. Mixture according to Claim 1 or 2, characterized by the fact that up to 30%, preferably 1 to 12%, especially 1 to 4.5% fibers and/or fibrils, 50 to 80% binder, 10 to 30% inert filler and 5 to 20% reactive filler, especially condensed silica, are present in the dry mixture.

4. Mixture according to one of Claims 1 to 3, characterized by the fact that up to 8% of at least one nonfibrous plastic, especially in the form of a dispersion, preferably with a solids content of 40 to 50%, preferably a dispersion based on acrylate, is present in the dry mixture.

5. Mixture according to one of Claims 1 to 4, characterized by the fact that polyvinyl alcohol fibers and/or polyacrylonitrile fibers and/or polyolefin fibers and/or polyaramid fibers are present in addition to cellulose fibers.

6. Mixture according to one of Claims 1 to 5, characterized by the fact that 2 to 4.5% cellulose fibers and 0.5 to 3.0% other fibers, especially polyvinyl alcohol and/or polyacrylonitrile fibers are present.

7. Mixture according to one of Claims 1 to 6, characterized by the fact that 0.5 to 1.5% fibrils, 2 to 3.5% cellulose fibers and 0 to 1.5% synthetic fibers are present.

8. Mixture according to one of Claims 1 to 7, characterized by the fact that cellulose fibers loaded with a filler, especially condensed silica, are present.

9. Mixture according to Claim 8, characterized by the fact that cellulose fibers loaded in an aqueous suspension under high turbulence with a filler, especially condensed silica are present, which are optionally additionally treated with a fixation agent, preferably with aluminum sulfate as flocculent, especially together with a neutral to anionic flocculent, preferably a polyacrylamide.

10. Method, especially wet method, for the formation of molded articles using the mixture according to one of Claims 1 to 9 in which the pressed or unpressed molded articles are subjected to curing at temperatures up to about 220°C, especially between 60 and 180°C, during a period of up to 45 h, especially 8 to 40 h, before, during and/or after setting.

11. Method according to Claim 10, in which molded articles subjected to the action of heat for setting are simultaneously subjected.

12. Method according to Claim 10 or 11, in which the molded articles are pressed and then allowed to set in a heating tunnel.

13. Method according to one of Claims 10 to 12, in which the molded articles are introduced between heated molding plates for setting during which pressing optionally occurs via these plates.

14. Method according to Claim 13, in which heat and optionally pressure treatment occurs on molded articles stacked between molding plates.

15. Molded articles formed from the mixture according to one of Claims 1 to 9.

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2937/86

(51) Int.Cl.⁵ : C04B 16/02
C04B 16/06

(22) Anmeldetag: 4.11.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1990

(45) Ausgabetag: 27. 8.1990

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A-3423286 DE-A-2829759 DE-A-2158654 DE-A-2026700
DE-C- 846524 CH-A- 636831 GB-A-2105636

(73) Patentinhaber:

ETERNIT-WERKE LUDWIG HATSCHEK AKTIENGESELLSCHAFT
A-4840 VÖCKLABRUCK, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) MISCHUNG ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN SOWIE DEREN VERWENDUNG UND DARAUS GEBILDETE FORMKÖRPER

(57) Es wird eine Mischung zur Herstellung von faserhältigen, vorzugsweise hydraulisch gebundenen, Formkörpern, insbesondere nach dem Naßverfahren, die in üblicher Weise mindestens ein Bindemittel, Zellulosefasern und gegebenenfalls andere Fasern, insbesondere organische Synthesefasern, und/oder Fribride sowie gegebenenfalls reaktive und/oder inerte anorganische Füllstoffe sowie gegebenenfalls Anmachwasser enthält, vorgeschlagen, in der direkt mit mindestens einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte Zellulosefasern und/oder Zellulosefasern neben mindestens einem hydrophobierenden, an Zellulosefasern bindenden Leimungsmittel für Zellulosefasern vorliegen, sowie die Verwendung dieser Mischung in einem Verfahren, insbesondere einem Naßverfahren, zur Bildung von Formkörpern, bei dem die gepreßten oder ungepreßten Formkörper vor, während und/oder nach dem Abbinden einer Härtung bei Temperaturen bis zu etwa 220 ° C, insbesondere zwischen 60 und 180 ° C, während einer Zeitspanne von bis zu etwa 45 h, insbesondere von 8 bis 40 h, unterzogen werden, und endlich aus den Mischungen, vorzugsweise nach dem angegebenen Verfahren gebildete Formkörper.

Die Erfindung betrifft eine Mischung zur Herstellung von faserhaltigen, vorzugsweise hydraulisch gebundenen Formkörpern, insbesondere nach dem Naßverfahren, die in üblicher Weise mindestens ein Bindemittel, Zellulosefasern und gegebenenfalls andere Fasern, insbesondere organische Synthesefasern, und/oder Fibride sowie gegebenenfalls reaktive und/oder inerte anorganische Füllstoffe sowie gegebenenfalls Anmachwasser enthält, sowie deren Verwendung und daraus gebildete Formkörper.

Derartige Werkstoffmischungen, auch Ansätze genannt, können neben Bindemitteln, Fasern und/oder Fibriden und gegebenenfalls Füllstoffen weiterhin übliche Zuschläge und Hilfsstoffe wie z. B. Verflüssiger, Abbinde regler, insbesondere Abbindebeschleuniger, Flockungshilfen, Elastifiziermittel, und/oder dgl. enthalten. Alle diese bekannten und nachstehend näher erläuterten Bestandteile werden als von der obigen Definition der Mischung nicht zwingend umfaßt angesehen.

Diese Mischungen werden, wenn sie hydraulisch aushärten, zumindest mit der dafür nötigen Wassermenge angemacht und - beim Naßverfahren nach einer Vorentwässerung - einer Formgebung unterworfen, wobei gegebenenfalls ein Preßvorgang stattfindet, und die Formkörper werden aushärten gelassen, wobei vorzugsweise Prozeßwärme von außen zugeführt und/oder Abbindewärme gespeichert und auch in feuchter Atmosphäre sowie unter erhöhtem Druck gehärtet werden kann.

So werden z. B. vorgeformte Platten auf Preßblechen angeordnet, die beladenen Preßbleche zu einem Stapel zusammengesetzt, der Stapel zusammengespannt und anschließend in einem Autoklaven wärmegehärtet. Weitere Möglichkeiten sind die gleichzeitige Einwirkung von Preßdruck und Wärme, wobei besonders günstig die Wärmeeinwirkung bereits vor der Druckeinwirkung beginnen kann, z. B. durch Verwendung vorgeheizter Preßbleche; es können auch beladene Formbleche und Formblechstapel ohne Verpressung zur Anwendung kommen und die Härtung z. B. in einem Tunnelofen ohne Überdruck durchgeführt werden.

Der Einsatz verschiedener Fasertypen und reaktiver bzw. nicht-reaktiver Füllstoffe ist bekannt und vielfältig untersucht worden. So beschreibt z. B. die AU-PS 515 151 eine asbestfreie Mischung zur Herstellung von Faserzementprodukten, die aus Zement, SiO_2 und Zellulosefasern besteht, wobei 6 - 12, insbesondere 8, Masse-% Zellulosefasern vorliegen, von denen mindestens ein Anteil so fibrilliert ist, daß der Faserzusatz im gesamten eine Freiheit (Aufmahlgrad) von 350 bis 600 Csf aufweist. Die Mischung wird naß verarbeitet und gehärtet, z. B. im Autoklaven.

Die EP-A 0 068 742 (entsprechend GB-A 2 105 636) betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines asbestfreien Formkörpers, z. B. eine Verkleidungs- oder Dachplatte, bei dem eine wässrige Aufschlämmung unter Entwässerung geformt wird, die - bezogen auf Trockensubstanz - 50-90 % Zement, 5-40 % hochreaktive puzzolanische Kieselsäure und 5-15 % Zellulosefasern enthält, und wobei durch Lufthärtung eine Reaktion zwischen dem Zement und der Kieselsäure stattfinden gelassen wird. Es werden unbehandelte Zellulosefasern eingesetzt, als Aufmahlgrad werden 18-35° SR angegeben.

Als hochreaktive puzzolanische Kieselsäure wird eine solche mit mindestens 80 % SiO_2 -Gehalt und vorzugsweise mit einer BET-Oberfläche von mindestens 15.000, insbesondere mindestens 25.000 m^2/kg vorgeschlagen. Der Einsatz derartiger Kieselsäuren als Zusatz zu üblichem Beton sowie die puzzolanische Reaktion zwischen dem bei der Hydratation des Zements freiwerdenden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und der Kieselsäure war schon vorher bekannt gewesen. Die Formkörper gemäß der EP-A 0 068 742 können zusätzlich Verstärkungsfasern sowie pulverförmige, körnige oder schuppen- bzw. blättchenförmige Füllstoffe enthalten. Als Verstärkungsfasern werden anorganische Fasern, z. B. Glas- oder Mineralwollfasern, und organische Fasern, z. B. Polypropylenfasern, genannt.

Die Formkörper nach der EP-A 0 068 742 können, wenn notwendig, zur Erhöhung ihrer Dichte verpreßt werden und werden anschließend warm gehärtet. Zu diesem Zweck werden die Formkörper entweder durch einen Wärmetunnel mit mindestens 60 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 85 % mit einer Verweilzeit von vorzugsweise mindestens 24 h geschickt, oder an der Luft lediglich durch die frei werdende Reaktionswärme gehärtet. Im letzteren Falle wird die Abdichtung und Wärmeisolierung von Plattenstapeln empfohlen, um Wärme- und Feuchtigkeitsverluste zu verhindern.

Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A 0 127 960 beschrieben. Dort werden faserverstärkte Formkörper mit einer Dichte von mindestens 600 kg/m^3 , z. B. Flach- oder Wellenplatten, dadurch hergestellt, daß eine wässrige Aufschlämmung, die -bezogen auf Trockensubstanz- 5 bis 30 %, Fasern, davon mindestens 5 % Zellulosefasern, 15 bis 50 % ultrafeiner Kieselsäurestaub mit einer spezifischen Oberfläche von 5 bis 200 m^2/g , und 20 bis 80 % Kalk und/oder ein kalkenthaltendes Material, sowie 0 bis 40 % Zusätze enthält, gebildet und unter Entwässerung daraus grüne Formkörper gebildet, die dann, gegebenenfalls nach Pressen und Vorhärten, autoklaviert werden. Als "kalkenthaltendes Material" werden auch Materialien genannt, die in Gegenwart von Wasser Kalk freisetzen, wie z. B. Portlandzement. Als neben den Zellulosefasern, die unbedingt vorhanden sein müssen, bevorzugte Fasern sind synthetische anorganische Fasern, wie Mineralwolle, Glas-, Kohlenstoff- und Stahlfasern, synthetische organische Fasern wie Polyester-, Polyvinyl-, Polyvinylalkohol-, Polyäthylen-, Polyacrylnitril und Polyacrylamid, und natürliche organische Fasern, wie Zellulosefasern genannt.

Bei den gegebenenfalls vorhandenen Zusätzen werden Füllstoffe wie Glimmer, Vermiculit, Kieselgur, Perlit, Blähton, Diatomit und gemahlener Quarz, kieselsäurehaltiger Sand und Flugasche, Färbemittel, Mittel zum

Wasserdichtmachen, Abbinde- und Härtungsbeschleuniger wie Calciumchlorid und Aluminiumsulfat, Flockungsmittel und Dispergiemittel, Filtersubstanzen wie Wollastonit-Kristalle, organische und anorganische Plastifikatoren und Faserdispergiemittel wie z. B. hydrophile anorganische kolloidale Teilchen wie hydrophile Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche größer als $100 \text{ m}^2/\text{g}$, sowie behandelte oder unbehandelte kolloidale Partikelchen genannt.

Die Autoklavenbehandlung findet gemäß der EP-A 0 127 960 bei Temperaturen zwischen 100 und 240°C , vorzugsweise von 130 bis 190°C statt; die grünen Formkörper - wobei als Formkörper Träger, Blöcke, Rohre und Flach- bzw. Wellplatten genannt sind - können verpreßt, d. h. einer mechanischen Druckbehandlung unterworfen sowie, insbesondere bei 20 bis 100°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 100% während 6 bis 24 Stunden, vorgehärtet werden.

Alle diese Vorschläge gehen in die Richtung des Ersatzes der Asbestfasern durch Austauschfasern, wobei die Faserzusätze einerseits in ihrer Wirkung im fertigen Formkörper und andererseits in ihrer Wirkung als Prozeßfasern, d. h. in ihrer Wirkung während der Herstellung der Formkörper, insbesondere beim Naßverfahren, zu betrachten sind.

Bei diesbezüglichen Versuchen hatte sich herausgestellt, daß von den Austauschfasern Zellulosefasern am ehesten mit den Asbestfasern vergleichbar sind; Kunststofffasern ergeben eine höhere Schlagzähigkeit im fertigen Produkt als Zellulosefasern, die aber als Prozeßfasern bessere Eigenschaften zeigen.

Auf der anderen Seite weiß man, daß alles in Frischbeton lediglich physikalisch gebundene Wasser zu 100% als Porenvolumen im ausgehärteten Beton wiederkehrt und es praktisch wie theoretisch unmöglich ist, porenfreien Beton herzustellen, da auch chemisch gebundenes Wasser nach abgeschlossener Hydratisierung etwa 25% seines ursprünglichen Volumens als Porenvolumen hinterläßt.

Bei hochzellulosefaserhaltigen Faserbetonformkörpern wurden eine schlechte Eignung zur Außenanwendung und hohe Porosität festgestellt; möglicherweise haben Zellulosefasern auch in der Zementmatrix noch die Eigenschaft, Feuchtigkeit aufzunehmen und abzugeben und es wurden Lockerungen und Sprengungen der Matrix beobachtet, die auf diese Eigenschaft schließen lassen, da mit Feuchtigkeitsaufnahme stets ein starkes Quellen der Fasern, besonders im alkalischen Milieu, verbunden ist.

Es bestand daher die Aufgabe, Zellulosefasern so zu modifizieren, daß sie einerseits möglichst wenig physikalisch gebundenes Wasser in den Frischbeton mitnehmen bei beibehaltener Bindemittelretention, so daß um die Fasern keine Porenräume entstehen, und andererseits die Fasern im Matrixverbund keine Quellneigung zeigen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, direkt mit mindestens einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte Zellulosefasern bei der Herstellung von Faserzementformkörpern einzusetzen, gegebenenfalls zusammen mit anderen Faserzusätzen und/oder faserähnlichen Zusätzen wie Fibride, wobei in der Mischung so behandelte Zellulosefasern und/oder Zellulosefasern neben einem an Zellulosefasern bindenden derartigen Leimungsmittel vorliegen.

Die DE-PS 3 423 286 betrifft keine Mischung zur Herstellung von hydraulisch gebundenen Formkörpern, sondern eine Weichstofflaminierung, die als Füllstoff ein Gemisch aus pyrogener Kieselsäure mit Feldspat, gefällter Kieselsäure und/oder Dolomit enthält und die Form eines Faservlieses hat, das 5 bis $15 \text{ Gew.}\%$ Sulfatzellstoff enthalten kann und auf Latexbasis (d. h. organisch) vorgebunden ist (Nitrilbutadienlatex) sowie anschließend mit flüssigem Polybutadien imprägniert und die Imprägnierung endlich peroxidisch vernetzt wird.

Die DE-OS 28 29 759 betrifft eine Masse auf Mineralfaserbasis (SiO_2 bzw. Silikatfasern) mit einem Gehalt an Ton (z. B. Kaolin), die organisch zu sogenannten Kartonplatten gebunden wird. Es können $0,5$ bis $7 \text{ Gew.}\%$, vorzugsweise 1 bis $5 \text{ Gew.}\%$, Zellulosefasern - bezogen auf Trockensubstanz - enthalten sein. Die Zellulosefasern haben in diesen bekannten Platten einen völlig anderen Zweck als bei Faserzementplatten; die Produkte lassen sich nicht vergleichen.

Die DE-OS 21 58 654 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von zementgebundenen Holz-Span- od. dgl. Platten, bei dem den Spänen Wasser und Zement beigemischt, ein Formling gebildet und dieser verpreßt wird. Dieses Verfahren (siehe z. B. 1. Absatz auf Seite 2 der Druckschrift) ist kein Naßverfahren im Sinn der FZ-Technik. Der Vorschlag zur Festigkeitserhöhung der gemäß der DE-OS hergestellten Spanplatten geht dahin, der Mischung aus Holzspänen, Zement und Wasser eine Mischpolymerisatdispersion (insbesondere PVC-Mischpolymerisat) zuzusetzen. Dieses Mischpolymerisat ist kein Zellulosefasernleimungsmittel, sondern bildet einen Harzüberzug auf den Spänen, der zwar auch eine gewisse wasserabweisende Wirkung hat, aber im wesentlichen als Bindemittel einerseits für die Späne, wodurch auch die Zementteilchen besser haften, und andererseits für die gesamte Platte dient, was eine Reduktion der Zementmenge ermöglicht.

In ähnlicher Weise wie die DE-OS 21 58 654 betrifft die DE-OS 20 26 700 eine Schicht- und Preßplatte, die hier aus zerkleinertem und aufgerissenen Riedgras besteht, der Holzspäne oder Sägemehl nach Aufspritzen eines Leimgemisches in der jeweils gewünschten Dichte zugesetzt und aufgepreßt werden. Dies ist ein Trockenverfahren, bei dem ein inhomogenes Schichtprodukt entsteht und hat mit einem Naßverfahren zur Ausbildung eines hydraulisch gebundenen FZ-Produktes nichts zu tun.

Die DE-PS 846 524 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von FZ-Produkten, z. B. ein übliches Hatschek-Naßverfahren, bei dem vorbehandelte Zellulosefasern eingesetzt werden. Dazu werden die Zellulosefasern zuerst

im wesentlichen mit Harzen überzogen, die mit den Hydroxylgruppen der Zellulose reagieren. Die dafür angegebenen Aminoplaste, wie Melamin-, Carbamid- und Polyäthyliminharze (richtig wahrscheinlich Polyäthyliminharze) reagieren zwar als kationische Harze mit der Zellulose - so z. B. ist Melaminharz eine typische Knitterfestausrüstung für Baumwollstoffe - sind aber in der Papierindustrie nicht als Leimungsmittel, sondern als Rückhalte-, Naßfestigungs- und Trockenfestigungsmittel bekannt und haben keinerlei hydrophobierende Wirkung. Dies ist offensichtlich auch gemäß der DE-PS 846 524 erkannt worden, da dort angegeben ist, daß nach dem Überziehen der Fasern mit den angegebenen Harzen diese zusätzlich mit wasserabstoßenden Substanzen behandelt werden können, wobei als Beispiel Kolophonium, das klassische Papierleimungsmittel, genannt ist.

Die DE-PS 846 524 offenbart also lediglich, beim Naßverfahren zur Herstellung von Faserzementprodukten Zellulosefasern einzusetzen, die zuerst mit einem Harzüberzug versehen und dann mit einem hydrophobierenden Papierleimungsmittel behandelt worden sind. Das Papierleimungsmittel dient also zur Hydrophobierung von Körpern mit - gegebenenfalls vorher gehärteter und wenig tragfähiger - Kunststoffoberfläche, die jeweils als Kern eine Zellulosefaser aufweisen.

Demgegenüber wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, Zellulosefasern direkt mit einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern zu behandeln; was ein einstufiges Vorgehen unter völligem Erhalt der Tragfähigkeit der Zellulosefasern darstellt und durch den Stand der Technik weder geoffenbart noch nahegelegt ist.

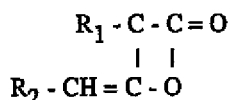
Die CH-PS 636 831 betrifft den Zusatz einer wässrigen, anionischen Bitumenemulsion zu Faserzementmischungen, die nach dem Naßverfahren verarbeitet werden und die neben Mineralfasern, z. B. Asbestfasern, auch Zellulosefasern enthalten können. Dabei wird so vorgegangen, daß der gebildeten Faserstoff/Zementsuspension in Wasser anschließend die anionische Bitumenemulsion zugesetzt wird, die eine erhöhte Stabilität aufweisen muß, damit sie nicht auf Grund des stark alkalischen Milieus sofort bricht. Nach dem Brechen der Emulsion sind die feinen Bitumenpartikel im Produkt gleichmäßig verteilt, wodurch eine Dichtwirkung auftritt, so daß der Tendenz der Zellulosefasern zur Feuchtigkeitsaufnahme entgegengewirkt wird. Es liegt auf der Hand, daß eine Bitumenemulsion kein hydrophobierendes, an Zellulosefasern bindendes Leimungsmittel ist - wie dies erfindungsgemäß vorgesehen ist.

Bei der Auswahl des Leimungsmittels, das erst beim Anmachen der Mischung an die Zellulosefasern binden soll, ist vor allem an ein Reaktivleimungsmittel gedacht, das im alkalischen Milieu auf die Zellulosefasern aufzieht.

Auch generell sind Reaktivleimungsmittel bevorzugt, die auch als Innenleimungsmittel bezeichnet werden und mit bestimmten Gruppen der Zellulose reagieren und somit - zumindest nicht ohne Anwendung von zusätzlichen Maßnahmen - nicht in beliebiger Menge auf die Fasern aufziehen.

Als besonders wirkungsvoll haben sich Innenleimungsmittel auf Diketenbasis gezeigt, da sie sehr alkalibeständig sind und eine ebensolche Leimung ergeben.

Derartige Innenleimungsmittel sind für Zellulosefasern bekannt; als Beispiele für handelsübliche Diketene werden die Alkyldiketene Aquapel 360, Basoplast 200 D und Teroson GR 940 genannt. Die Diketene, eigentlich Ketene-Dimere, entsprechen der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander eine organische hydrophobe Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 - 40 Kohlenstoffatomen darstellen.

Die organischen hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppen R_1 und R_2 , die zum Leimen von Zellulosefasermaterial geeignet sind, sind solche, in denen die hydrophobe Gruppe eine höhere Alkylgruppe mit mindestens etwa 8 Kohlenstoffatomen ist, wie Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Tetracosyl- und Pentacosylgruppen, und auch höhere Alkylgruppen, die bis zu etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten, falls dies gewünscht wird, obwohl solche mit etwa 12 - 30 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Die entsprechenden Alkenylgruppen mit etwa 8 - 40 Kohlenstoffatomen sind auch geeignet, Beispiele sind Decenyl-, Tridecenyl-, Heptadecenyl-, Octadecenyl-, Eicosenyl- und Tricosenylgruppen. Alkaryl-, Alkaryl- und alkylsubstituierte Cycloalkylgruppen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen können auch verwendet werden, z. B. 4-tert.-Butylphenyl-, Octylphenyl-, Nonylphenyl-, Dodecylphenyl-, Tridecylphenyl-, Pentadecylphenyl-, Octadecylphenyl-, Heneicosylphenyl-, Nonylcyclopropyl-, Dodecylcyclobutyl-, Tridecylcyclopentyl-, Tetradecylcyclohexyl-, Pentadecylcycloheptyl-, und Octadecylcyclohexylgruppen. Jede dieser Alkyl-, Alkenyl-, Alkaryl- und Alkylcycloalkylgruppen kann nicht-störende inerte Substituenten enthalten. Von diesen inerten Substituenten können Äther-, Carboalkoxy-, Alkyl-, Aryloxy-, Arylalkyloxy-, Keto(carbonyl)-tert.-amidgruppen usw. genannt werden. Als Beispiele für Reste, die bis zu einem größeren Ausmaß in der hydrophoben Gruppe vorzugsweise nicht vorhanden sein sollten, können genannt werden Hydroxylgruppen, Amidgruppen, die Amidwasserstoff enthalten, primäre und sekundäre Aminogruppen, nicht-

stabile Halogene und Carboxylgruppen und andere saure Gruppen. Für den Fachmann ist es offensichtlich, welche Gruppen verwendet werden können, wenn unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden sollen.

Vorzugsweise stellen R_1 und R_2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen dar. Die Keten-dimeren können auch ein Gemisch mindestens zweier der vorstehend erwähnten Verbindungen sein.

Die Keten-dimeren werden wie üblich hergestellt, beispielsweise durch Umsetzung von Thionylchlorid und Carbonsäuren, die die vorstehend erwähnten hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, um die entsprechenden Säurechloride zu ergeben, die anschließend durch Chlorwasserstoffabspaltung zu Keten-dimeren dimerisiert werden.

Die Keten-dimer-Gruppe reagiert mit den Hydroxygruppen der Zellulosemoleküle, wodurch eine irreversible Bindung zwischen dem Zellulosemolekül und den organischen hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppen in dem Keten-dimer-Molekül resultiert. Beim Zusatz von Keten-dimeren zu einer wässrigen Suspension von Zellulosefasern als sogenannte Rührwerkszusätze (beater additives) werden die Keten-dimeren in Wasser mit Hilfe von Dispergiernmitteln dispergiert.

Es ist auch bekannt, daß die Ausbeute bei der Reaktion zwischen den Ketendimeren und den Zellulosefasern ansteigt, wenn die wässrigen Dispersionen der Keten-dimeren ein kationisches Dispergiernmittel enthalten. Bei Verwendung dieser kationischen Dispersionen bekommen die Keten-dimer-Teilchen eine verbesserte Affinität gegen die leicht negativ geladenen Zellulosefasern, wodurch die Ausbeute der Reaktion verbessert wird.

Als kationische Dispergiernmittel können jegliche üblichen wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren kationischen Polymeren verwendet werden. Diese sind bisher als Rückhaltemittel (retention agents), Naßfestigungsmittel (wet strength agents) oder Trockenfestigungsmittel (dry strength agents) bei der Papierherstellung beschrieben und als Beispiele für die bevorzugten kationischen wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymeren können Polyäthylenimin, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidol, Polyamid-polyamin Harz oder sein Epichlorhydrin-modifiziertes Derivat genannt werden. Besonders günstige Ergebnisse wurden mit kationischem Polyvinylpyrrolidon erzielt, während kationische Stärke, die bei der Papierherstellung sehr häufig als kationisches Dispergiernmittel eingesetzt wird, im vorliegenden Zusammenhang das Abbinden der Zementmatrix negativ beeinflussen kann.

Die Kombination Keten-dimer und kationisches Dispergiernmittel kann zur Verbesserung der Ausbeute bei der Leimreaktion dahingehend modifiziert werden, daß zusätzlich eine Alkyl-hydroxyalkyl-zellulose zugesetzt wird, die ebenfalls als Dispergiernmittel wirkt. Die Alkyl-hydroxyalkyl-zellulose, die in das Dispergiersystem eingearbeitet wird, umfaßt vorzugsweise eine wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Zellulose mit einer Brookfield-Viskosität im Bereich von 20 bis 12000 cP in einer 2 %-igen Lösung bei einer Temperatur von 20 °C. Als Beispiele für geeignete Arten dieser Zellulose können solche genannt werden, in denen die Alkylgruppe eine Niedrig-alkylgruppe, vorzugsweise Methyl oder Äthyl, ist und worin die Alkyl-hydroxygruppe eine Hydroxy-niedrig-alkylgruppe, wie die Äthylhydroxy- oder Propylhydroxygruppe, ist. Die Kohlenstoffkette in der Hydroxyalkylgruppe kann auch durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein. Es kann auch zweckmäßig sein, ein Gemisch dieser Zelluloseäther zu verwenden.

Weiterhin lassen sich mit Ketendimeren behandelte Zellulosefasern sehr günstig als Faserzusatz für Faserzementprodukte einsetzen, wenn zu ihrer Behandlung weiterhin ein wasserlösliches Dicyandiamid/Formaldehydkondensat eingesetzt wird, das z. B. durch Umsetzung von Dicyandiamid, Formaldehyd und einem Ammoniumsalz erhalten wird, so daß die wässrige Behandlungsphase für die Zellulosefasern das Keten-dimer, das Kondensat und einen oben genannten kationischen Emulgator enthält.

Anstelle von oder zusätzlich zum genannten Formaldehydkondensat kann auch ein kationisches Harz eingesetzt werden, das das Reaktionsprodukt von Epichlorhydrin mit einem Kondensat aus Cyanamid oder Dicyandiamid und einem Polyalkylenpolyamin ist.

Ebenso können anstelle von oder zusätzlich zu Ketendimeren andere hydrophobierende, zellulosereaktive Leimungsmittel eingesetzt werden, z. B. hydrophobe organische Isocyanate. Die Auswahl und Abstimmung der Bestandteile der wässrigen Behandlungsphase richtet sich neben der hydrophobierenden Wirkung auch nach der Beständigkeit der erhaltenen "Leimung" in der stark alkalisch reagierenden Zementmatrix.

Bei den organischen Isocyanaten kommen vor allem solche in Frage, die mindestens 12 und vorzugsweise 14 - 36 C-Atome aufweisen. Beispiele sind Kolophoniumisocyanat, Dodecylisocyanat, Octadecylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Eicosylisocyanat, Docosylisocyanat, 6-Äthyldecylisocyanat, 6-Phenyldecylisocyanat, und Polyisocyanate wie 1,18-Octadecyldiisocyanat und 1,12-Dodecyldiisocyanat, in denen eine langkettige Alkylgruppe mit zwei Isocyanatresten verknüpft ist.

Die Menge der in den erfindungsgemäßen Mischungen eingesetzten vorbehandelten Zellulosefasern ist nicht kritisch, es wurde jedoch gefunden, daß schon bei geringen Zusätzen ausgezeichnete Eigenschaften der Verbundmatrix erhalten werden und auch bei hohen Zusätzen eine geringe Porosität zu beobachten ist.

Besonders günstige Resultate werden dabei mit Ansätzen erzielt, die als reine Zementmatrix bereits erhöhte Festigkeiten aufweisen, wie insbesondere solche, die kondensierte Kieselsäure enthalten.

Eine besonders vorteilhafte Mischung ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Trockenmischung 1 - 4,5 % Fasern und/oder Fibrille, 50 - 80 % Bindemittel, 10 - 30 % innerte Füllstoffe und 5 - 20 % reaktive Füllstoffe, insbesondere kondensierte Kieselsäure, vorliegen.

Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Mischungen, insbesondere, wenn sie einen niedrigen Faserstoffgehalt aufweisen, sehr günstig naß verarbeiten lassen und einen ausgezeichneten Matrixverbund der damit gebildeten Formkörper ergeben, wenn sie mindestens einen nicht faserförmigen Kunststoff, insbesondere in Form einer Dispersion, vorzugsweise mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 %, bevorzugt einer Dispersion auf Acrylbasis, enthalten. Der Gehalt liegt dabei insbesondere im Bereich von 1 bis 8 % Kunststoff, bezogen auf die Trockenmischung. Dabei sind beispielsweise alle Kunststoffdispersionen geeignet, die man dem Zement zusetzen kann, um seine Verarbeitbarkeit und Naßfestigkeit zu verbessern, sowie die Rißanfälligkei herabzusetzen und/oder die Elastizität zu erhöhen. So ist z. B. eine weichmacherfreie, wässrige Copolymerisat-Dispersion aus einem Acrylsäure-Ester und Styrol mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 % geeignet. Ebenso können auch reine Acrylat-Dispersionen oder nichtionogene, selbstvernetzende, reine Acrylat-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt zwischen 40 % und 50 % verwendet werden. Als vorteilhaft haben sich nichtionogene bzw. anionische Dispersionen gezeigt. Im Falle von selbstvernetzenden reinen Acrylat-Dispersionen können zur Verbesserung der Vernetzung bestimmte Katalysatoren auf der Basis von Oxalsäure oder Paratoluolsulfonsäure verwendet werden. Auch der Zusatz von Diäthylaminoäthanol ist vorteilhaft. Als Handelsprodukte für Vinylacetatdispersionen werden Mowilith und für Acrylatdispersionen Neo-Cryl genannt.

Bei diesen Kunststoffen handelt es sich nicht um solche, die üblicherweise zur Verflüssigung von Wasser/Zementmischungen eingesetzt werden (z. B. "Verflüssiger" oder "Super-Verflüssiger").

In den erfindungsgemäßen Mischungen werden neben vorbehaltenfalls Zellulosefasern gegebenenfalls 20 Synthesefasern, insbesondere Polyvinylalkoholfasern und/oder Polyacrylnitrilfasern als Faserkomponente eingesetzt. Ebenfalls können Polyolefinfasern, wie Polypropylen- und Polyäthylenfasern, sowie Polyaramidfasern eingesetzt werden.

Dabei sind unter Zellulosefasern alle derartigen Fasern zu verstehen, ohne Rücksicht auf die Art der Fasergewinnung. Als Beispiele werden folgende angegeben:

25 Zellstoff aus

30 -Hartholz)
) Holzfaser, besonders Nadelholz-Sulfatzellstoff (Kraftzellstoff)
 -Weichholz)

	- Jute)	
	- Hanf)	
)	Bast-Stengelfaser
35	- Flachs)	
	- Rarnie)	

- Sisal)
- Abaca) Blattfaser

40

Holzschliff

Refiner-Holzstoff (MP)

Thermomechanischer Holzstoff (TMP)

Recyclingprodukte wie Altpapier oder -pappe

50 Der im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Mischungen verwendete Begriff Synthesefasern umfaßt alle organischen und anorganischen Fasern wie z. B. Polyacrylnitril-, Polyvinylalkohol-, Polyäthylen-, Polypropylen-, Glas-, Kohlenstoff- oder keramische Fasern. Die Länge dieser Fasern liegt vorteilhaft zwischen 2 und 8 mm. Sie sind umso geeigneter, je dünner ihr Durchmesser ist. Derzeit werden Fasern mit einem Durchmesser zwischen 10 und 100 μ eingesetzt. Es ist aber auch die Verwendung von dünneren Fasern denkbar.

55 Der Zusatz von Fibriden zu Zementmischungen, insbesondere Faserzementmischungen, ist u. a. bereits in der AT-PS 355 486 beschrieben; ihre Definition kann aus dieser Druckschrift entnommen werden. Insbesondere geht es dabei um organische Fibride.

Inbesondere liegen in den erfindungsgemäßen Mischungen 2 - 4,5 % Zellstofffasern und 0,5 - 3,0 % Polyvinylalkohol- und/oder Polyacrylnitrilfasern vor.

60 Bei Verwendung von Fibriden sind insbesondere Mischungen vorteilhaft, die 0,5 - 1,5 % Fibride, 2 - 3,5 % Zellstoffasern und 0 - 1,5 % Synthesefasern enthalten.

Weiterhin wurde gefunden, daß man sehr günstige Verarbeitungs- und Matriceigenschaften erhält durch den

Einsatz von vorbehandelten Zellstofffasern, die zusätzlich mit einem anorganischen Füllstoff beladen werden, wobei die Beladung vorteilhaft vor der Leimung erfolgt.

Als Beladefüllstoff kommen alle im System reaktive oder nicht reaktive Füllstoffe in Frage, die auch als Zusätze zur Matrix verwendbar sind, also z. B. Magnesit, Kalksteinmehl, Quarzmehl, Hochofenschlacke, Traß, Ziegmehl, Wollastonit, Montmorillonit, Bentonit, Vermikulit und kondensierte Kieselsäure, wobei die Korngröße der Füllstoffe etwa im Bereich üblicher Zementfeinheiten liegt, aber auch feinere oder gröbere Produkte möglich sind. Für die Faserbeladung werden feinteilige Produkte bevorzugt.

Kondensierte Kieselsäure (KSS oder CSF = condensed silica fume) ist ein auf dem Zement/Faserzementsektor bereits vorgeschlagenes großtechnisches staubförmiges Metallhüttenabfallprodukt aus der Si-Metallurgie; üblicherweise mit SiO_2 -Gehalten zwischen 75 und 99 % und einer spezifischen Oberfläche (BET) zwischen

15 und $30 \text{ m}^2/\text{g}$ und es hat sich herausgestellt, daß es zur Beladung von Faserstoffen, insbesondere Zellulosefasern, im Rahmen der erfindungsgemäßen Mischungen sehr günstige Ergebnisse bringt. Bei Zellulosefasern kann nämlich nicht nur die Faser mit einem feinteiligen Füllstoff umhüllt, sondern auch deren Innenlumen beladen werden nach dem sogenannten lumen loading-Verfahren. Bei der Verwendung von KSS geht man dabei insbesondere so vor, daß man zuerst Zellstoff auf ca. 20°SR bis 35°SR aufmahlt und zu den in Wasser suspendierten Fasern einen Teil (ca. die doppelte Gewichtsmenge der trockenen Fasern) KSS dazugibt und unter hohen Turbulenzen rührt. Unter diesen Bedingungen dringt ein Teil der Kieselsäurestaubteilchen, u. a. durch die Hoftüpfel, in das Lumen der Zellstofffaser ein. Durch diese Art der Behandlung (Lumen-Loading) wird die Faser nicht nur außen von KSS umhüllt, sondern auch im Inneren gefüllt. Dadurch läßt sich die Lebensdauer der Zellstofffaser im Produkt verlängern, weil KSS durch seinen sauren Charakter bewirkt, daß die nähere Umgebung der Zellstofffaser einen geringeren Grad an Alkalität aufweist. Dadurch wird der im stark alkalischen Medium unter Luftzutritt beobachtete Abbau der Zellstofffaser verlangsamt. Durch Laborversuche konnte festgestellt werden, daß die Zellstofffaser durch diese Behandlung bis zu 20 % ihres eigenen Gewichtes an Kieselsäureteilchen in ihrem Lumen aufgenommen hat.

Dabei können Fixierungsmittel für den Füllstoff an und in der Faser verwendet werden, z. B. Flockungsmittel wie Aluminiumsulfat, gegebenenfalls zusammen mit üblichen, insbesondere neutralen bis anionischen Flockungshilfsmitteln. Als Flockungshilfsmittel, die auch generell als Verarbeitungshilfen beim Naßverfahren eingesetzt werden können, sind anionische Polyacrylamide (z. B. Percol E10 von Allied Colloids oder AP45 von Dow Chemical) bevorzugt.

Zur Leimung werden beispielsweise die Zellulosefasern aufgemahlen und üblicherweise bei $20 - 35^\circ\text{SR}$ mit dem Leimungsmittel behandelt; vorteilhaft werden sie nach der Behandlung getrocknet und als trockener Faserbestandteil bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen eingesetzt. Die Fasern brauchen dann nur mehr aufgeschlagen, d. h. fein verteilt, zu werden. Ein besonders vorteilhafter Weg zum Einsatz der leimungsmittelbehandelten Zellulosefasern in Faserzementmischungen ist der, bei dem das Leimungsmittel erst bei der Herstellung des Faserzementansatzes zugegeben wird, wobei die Leimung sozusagen in situ beim Anmachen des Ansatzes erfolgt. Es ist auch möglich, die Leimungsmittelbehandlung schon während des Herstellungsverfahrens für die Zellulosefasern durchzuführen, insbesondere vor deren Endtrocknung im Zuge der Entwässerung.

Als Bindemittel werden vorzugsweise hydraulische Bindemittel eingesetzt, also insbesondere solche, die Kalk enthalten oder Kalk freisetzen. Von den Zementen sind dies u. a. Portlandzement, Hüttenzemente und Aluminatzemente. Ebenso können Gipse und Magnesiumoxidbinder eingesetzt werden.

Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemäßen Mischungen auch übliche Zuschläge und Hilfsstoffe enthalten, z. B. Abbindebeschleuniger oder Verzögerer. Die entwässerten Produkte können gepreßt werden, müssen aber nicht. Bei der Aushärtung kann Wärme zur Beschleunigung der chemischen Reaktion zwischen dem Kalziumhydroxid und dem KSS angewendet werden. Es hängt vom jeweiligen Verfahren ab, ob Temperaturen unter 100°C oder über 100°C (Autoklav) gewählt werden. Wichtig ist aber, daß die relative Luftfeuchte lokal über 95 % beträgt. Es ist auch möglich, Platten zur Aushärtung eine bestimmte Zeit, z. B. 8 - 48 h, in Wasser von 40°C bis 90°C zu stellen.

Ebenfalls wurde bereits eingangs erwähnt, daß die erfindungsgemäßen Mischungen nach allen auf dem Gebiet der Faserzementtechnologie bekannten und üblichen Verfahren verarbeitet werden können, sowie die wesentlichsten dieser Verfahren aufgezählt. Insbesondere geht man so vor, daß dabei die gepreßten oder ungepreßten Formkörper vor, während und/oder nach dem Abbinden einer Härtung bei Temperaturen bis zu etwa 220°C , insbesondere zwischen 60 und 180°C , während einer Zeitspanne von bis zu etwa 45 h, insbesondere von 8 bis 40 h, unterzogen werden.

Weiterhin können die zum Abbinden einer Wärmeeinwirkung unterworfenen Formkörper gleichzeitig einer Pressung unterworfen werden.

Günstig können auch die Formkörper verpreßt und anschließend in einem Wärmetunnel abgebunden werden.

Wie üblich, können die Formkörper zur Abbindung zwischen erwärmte Formplatten gebracht werden, wobei über diese Platten gegebenenfalls eine Pressung erfolgt.

Die Wärme- und gegebenenfalls Preßbehandlung kann, ebenfalls in üblicher Weise, an zwischen Formplatten gestapelten Formkörpern erfolgen.

Typische Zusammensetzungen für erfindungsgemäße Mischungen sind wie folgt:

5	Gesamtgehalt an Fasern und/oder Fibrillen (z. B. Zellulosefasern oder z. B. Mischung aus Sulfatzellstoff mit ein oder mehreren synthetischen Fasern und/oder Fibrillen)	- bis zu 30 %, insbesondere 1 - 12 %
	Hydraulische Bindemittel	- 50 - 80 %, insbesondere 55 - 80 %
	Füllstoff inert	- 10 - 30 %
	Füllstoff reaktiv (KSS)	- 5 - 20 %
10	Kunststoff	- bis zu 8 %

Zur Veranschaulichung des Einsatzes von vorbehandelten Zellulosefasern wurden folgende Versuche gemacht:

Verwendete Materialien:

- 15 - Nadelholzsulfatzellstoff, gemahlen in einer PFI-Mühle auf 25°SR
- handelsübliche wässrige Alkyldiketenendispersion: Basoplast 200 D enthaltend ca. 6 % Alkyldiketen
- Leitungswasser: 4 - 5°dH
- Zementwasser: Leitungswasser wurde mit 10 Gew.-% handelsüblichem Portlandzement PZ 275H 12 h gerührt, die Feststoffe absetzen gelassen und das klare Wasser filtriert.
- 20 - Zement: es wurde handelsüblicher Portlandzement PZ 275H verwendet

Versuch 1:

- 25 30 g Zellstoff wurden mit 5 % der Alkyldiketen-Suspension bei 3 % Stoffdichte 10 min verrührt, mit Zementwasser auf 0,5 % Stoffdichte aufgefüllt und 1 h gerührt. Danach wurden auf einem Rapid-Köthen Blattbildner mit Zementwasser Blätter gemacht und im Vakuum bei 53 °C getrocknet.
- Die so gebildeten Blätter wiesen bei der Leimungsgradprüfung nach Brecht-Liebert (einer automatisierten Tintenschwimmprobe) Tintendurchschlagszeiten von über 1 h auf. Analog gemachte Blätter ohne Alkyldiketenzusatz schlugen innerhalb von Zehntelsekunden durch.

Versuch 2:

- 30 Herstellung von Faserzementplättchen:
- Zu 10 g in etwa 500 ml Wasser suspendiertem Zellstoff von 35°SR wurden 0,05 g einer handelsüblichen wässrigen Alkyldiketen-Suspension mit ca. 6 % Alkyldiketen zugesetzt und nach 2-minütigem Rühren 120 g Zement eingetrichtert. Die erhaltene Masse wurde über eine Siebpresse entwässert, der gebildete Formkörper in einer
- 35 Umgebung von 20 °C bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchte 28 Tage gelagert.
- Für einen Vergleichsversuch wurden Formkörper nach der oben beschriebenen Methode erzeugt, doch die Zugabe von Diketen-Suspension weggelassen. An den erhärteten Probekörpern wurde die Wasseraufnahme geprüft. Sie beträgt bei den Probekörpern ohne Diketen 24 % und bei den Probekörpern mit Diketen 11,5 %.

PATENTANSPRÜCHE

- 50 1. Mischung zur Herstellung von faserhaltigen hydraulisch gebundenen Formkörpern nach dem Naßverfahren, die ein kalkhaltiges oder kalkabgebendes Bindemittel, oberflächenbehandelte Zellulosefasern und gegebenenfalls andere Fasern, insbesondere organische Synthesefasern, und/oder Fibrillen sowie gegebenenfalls reaktive und/oder inerte anorganische Füllstoffe sowie gegebenenfalls Anmachwasser enthält, dadurch gekennzeichnet, daß
- 55 direkt mit mindestens einem bekannten hydrophobierenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte Zellulosefasern und/oder Zellulosefasern neben mindestens einem hydrophobierenden, an Zellulosefasern bindenden Leimungsmittel für Zellulosefasern in der Mischung vorliegen.
- 2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit mindestens einem eine im alkalischen Milieu beständige Leimung erzeugenden Leimungsmittel für Zellulosefasern behandelte Zellulosefasern und/oder
- 60 Zellulosefasern neben mindestens einem im alkalischen Milieu an Zellulosefasern bindenden, insbesondere reaktiven Leimungsmittel für Zellulosefasern vorliegen, wobei als Leimungsmittel insbesondere solche auf Diketenbasis eingesetzt sind.

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Trockenmischung bis zu 30 %, vorzugsweise 1 bis 12 %, insbesondere 1 bis 4,5 % Fasern und/oder Fibride, 50 bis 80 % Bindemittel, 10 bis 30 % inerte Füllstoffe und 5 bis 20 % reaktive Füllstoffe, insbesondere kondensierte Kieselsäure, vorliegen.
- 5 4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Trockenmischung bis zu 8 % mindestens eines nicht faserförmigen Kunststoffes, insbesondere in Form einer Dispersion, vorzugsweise mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 50 %, bevorzugt einer Dispersion auf Acrylbasis, vorliegen.
- 10 5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Zellulosefasern Polyvinylalkoholfasern und/oder Polyacrylnitrilfasern und/oder Polyolefinfasern und/oder Polyaramidfasern vorliegen.
- 15 6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 2 bis 4,5 % Zellstofffasern und 0,5 bis 3,0 % andere Fasern, insbesondere Polyvinylalkohol- und/oder Polyacrylnitrilfasern vorliegen.
- 20 7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 1,5 % Fibride, 2 bis 3,5 % Zellstofffasern und 0 bis 1,5 % Synthefasern vorliegen.
- 25 8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Füllstoff, insbesondere kondensierter Kieselsäure, beladene Zellulosefasern vorliegen.
- 30 9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in wässriger Aufschlämmung unter hoher Turbulenz mit Füllstoff, insbesondere kondensierter Kieselsäure, beladene Zellstofffasern vorliegen, die gegebenenfalls zusätzlich mit einem Fixierungsmittel, vorzugsweise mit Aluminiumsulfat als Flockungsmittel, insbesondere zusammen mit einem neutralen bis anionischen Flockungshilfsmittel, bevorzugt einem Polyacrylamid, behandelt worden sind.
- 35 10. Verfahren, insbesondere Naßverfahren, zur Bildung von Formkörpern unter Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die gepreßten oder ungepreßten Formkörper vor, während und/oder nach dem Abbinden einer Härtung bei Temperaturen bis zu etwa 220 °C, insbesondere zwischen 60 und 180 °C, während einer Zeitspanne von bis zu etwa 45 h, insbesondere von 8 bis 40 h, unterzogen werden.
- 40 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die zum Abbinden einer Wärmeeinwirkung unterworfenen Formkörper gleichzeitig einer Pressung unterworfen werden.
- 45 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Formkörper verpreßt und anschließend in einem Wärmetunnel abbinden gelassen werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Formkörper zur Abbindung zwischen erwärmte Formplatten gebracht werden, wobei über diese Platten gegebenenfalls eine Pressung erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Wärme- und gegebenenfalls Preßbehandlung an zwischen Formplatten gestapelten Formkörpern erfolgt.
15. Formkörper, gebildet aus einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.